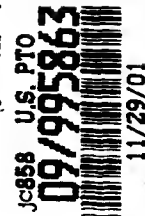


日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年12月 1日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-366876

出 願 人
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3100897

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1001115

【提出日】 平成12年12月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会
社内

 【氏名】 岡野 寛

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会
社内

 【氏名】 八木 弘雅

【特許出願人】

 【識別番号】 000001889

 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095382

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086597

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026402

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 0 - 3 6 6 8 7 6

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用電極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 集電体として用いる金属箔の上に、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を堆積して形成するリチウム二次電池用電極の製造方法において、

前記金属箔の表面をウェットエッチング処理して粗面化し、粗面化した表面上に前記活物質薄膜を堆積することを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 2】 前記ウェットエッチング処理により前記金属箔表面の表面粗さ R_a を 100 nm 以上にすることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 3】 前記ウェットエッチング処理が、塩酸系エッチング液を用いたエッチング処理であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 4】 前記金属箔がニッケル箔であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 5】 前記ニッケル箔が圧延ニッケル箔であることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 6】 前記金属箔の粗面化した表面上に中間層を形成し、該中間層の上に前記活物質薄膜を形成することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 7】 前記中間層が前記活物質薄膜中に拡散する成分を含有することを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 8】 前記中間層が銅層であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 9】 前記活物質薄膜が、非晶質シリコン薄膜、微結晶シリコン薄膜、非晶質ゲルマニウム薄膜、微結晶ゲルマニウム薄膜、非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜、または微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なりチウム二次電池用電極を製造する方法に関するものである

【0002】

【従来の技術】

近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極に用いる活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】

負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当たり及び体積当たりともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0004】

これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている（Solid State Ionics, 113-115, p57(1998)）。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている（特開平10-255768号公報）。しかしながら、この種の合金負極は、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本出願人は、シリコンを電極活物質とし、良好な充放電サイクル特性を示すりチウム二次電池用電極として、CVD法またはスパッタリング法などの薄膜形成方法により、集電体上に微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜を形成し

たりチウム二次電池用電極を提案している（特願平 1 1 - 3 0 1 6 4 6 号など）。

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、このようなシリコン薄膜などの活物質薄膜を用いたリチウム二次電池用電極であって、充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を製造する方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、集電体として用いる金属箔の上に、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を堆積して形成するリチウム二次電池用電極の製造方法であり、金属箔の表面をウェットエッチング処理して粗面化し、粗面化した表面上に活物質薄膜を堆積することを特徴としている。

【 0 0 0 8 】

本発明における活物質薄膜は、金属箔の上に堆積して形成される。活物質薄膜を堆積して形成する方法としては、気相から原料を供給して形成する方法が好ましく採用される。このような方法としては、スパッタリング法、CVD法、蒸着法、及び溶射法などが挙げられる。また、液相から活物質薄膜を堆積して形成する方法としては、電解めっき法や、無電解めっき法などが挙げられる。

【 0 0 0 9 】

本発明における活物質薄膜は、リチウムを吸蔵・放出する活物質からなる薄膜である。活物質薄膜としては、リチウムと合金化することによりリチウムを吸蔵する活物質薄膜が好ましく用いられる。このような活物質薄膜を形成する材料としては、例えば、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどが挙げられる。

【 0 0 1 0 】

上記の気相からの薄膜形成方法により薄膜として形成し易いという観点からは、シリコンまたはゲルマニウムを主成分とする活物質が好ましい。また、高い充放電容量の観点からは、シリコンを主成分とする活物質が特に好ましい。また、活物質薄膜は、非晶質薄膜または微結晶薄膜であることが好ましい。従って、活

物質薄膜としては、非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜が好ましく用いられる。非晶質シリコン薄膜は、ラマン分光分析において結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されない薄膜であり、微結晶シリコン薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークと、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークの両方が実質的に検出される薄膜である。また、非晶質ゲルマニウム薄膜、微結晶ゲルマニウム薄膜、非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜、及び微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜も好ましく用いることができる。

【0011】

本発明において集電体として用いる金属箔は、リチウム二次電池用電極の集電体として用いることができるものであれば特に限定されるものではないが、リチウムと合金化しない金属からなるものであることが好ましい。このような金属箔としては、例えばニッケル箔や銅箔などが挙げられる。

【0012】

本発明においては、金属箔の表面をウェットエッチング処理して粗面化し、粗面化した表面上に活物質薄膜を堆積する。ウェットエッチング処理することにより、金属箔表面の表面粗さ R_a を好ましくは 100 nm ($0.1\text{ }\mu\text{m}$) 以上、さらに好ましくは 150 nm ($0.15\text{ }\mu\text{m}$) 以上、さらに好ましくは 200 nm ($0.2\text{ }\mu\text{m}$) 以上にする。表面粗さ R_a は日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められており、表面粗さ計や走査型プローブ顕微鏡 (SPM) などにより測定することができる。

【0013】

ウェットエッチング処理に用いるエッチング液としては、対象となる金属箔表面をエッチングできるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、塩酸系エッチング液が用いられる。

【0014】

本発明においては、金属箔の粗面化した表面上に中間層を形成し、該中間層の上に活物質薄膜を形成してもよい。活物質薄膜中に集電体成分が拡散して固溶体を形成することにより、集電体と活物質薄膜との密着性が向上し、充放電サイク

ル特性が向上することがわかっている。このような観点からは、金属箔が、活物質薄膜中に拡散して固溶体を形成する成分を含有しない場合、金属箔の上に、活物質薄膜中に拡散して固溶体を形成する成分を含有する中間層を設けることが好ましい。ニッケル（Ni）は、シリコン（Si）と固溶体を形成しにくいので、金属箔としてニッケル箔を用い、活物質薄膜としてシリコン薄膜を形成する場合、ニッケル箔の上に銅層からなる中間層を形成し、この上にシリコン薄膜を形成することが好ましい。銅（Cu）は、シリコン薄膜中に拡散して固溶体を形成しやすい成分である。

【0015】

本発明によれば、ウェットエッチング処理により粗面化した金属箔の表面上に活物質薄膜を堆積して形成する。金属箔表面が粗面化されているので、活物質薄膜と金属箔表面との接触面積が大きくなり、活物質薄膜の金属箔に対する密着性を向上させることができる。このため、充放電反応により、活物質薄膜が膨張収縮しても、その応力によって活物質薄膜が集電体から剥離するのを防止することができる。

【0016】

また、粗面化した金属箔の表面上に活物質薄膜を堆積して形成すると、金属箔表面の凹凸に対応した凹凸が活物質薄膜の表面に形成されることがわかっている。また、表面に凹凸が形成された活物質薄膜は、充放電反応により膨張収縮する際、凹凸の谷部を起点とする切れ目が厚み方向に形成されることがわかっており、この切れ目によって、活物質薄膜が膨張収縮する際の応力が緩和され、この結果として良好な充放電サイクル特性を示すことがわかっている。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0018】

（実験1）

〔ウェットエッチング処理〕

圧延ニッケル箔（厚み $15\mu\text{m}$ ）の表面をウェットエッチング処理した。エッチング液としては、厚膜用Niエッチング液（塩酸系エッチング液 メック株式会社製）を用いて、処理温度 25°C で、2分間エッチング液中に浸漬しエッチング処理した。エッチング量としては片面約 $0.6\mu\text{m}$ とした。その後、水洗し水切りした後、7%塩酸水溶液中に 25°C で30秒間浸漬して酸洗い処理を行った。次に、水洗した後乾燥させて用いた。

【0019】

〔集電体の表面粗さRaの測定〕

集電体としては、ウェットエッチング処理した圧延ニッケル箔、ウェットエッチング処理していない圧延ニッケル箔、及び市販の電解ニッケル箔（厚み $20\mu\text{m}$ ）を用いた。

【0020】

上記各金属箔の表面を、走査型プローブ顕微鏡（SPM）により観察した。

図1は、ウェットエッチング処理した圧延ニッケル箔の表面状態を示すSPM像である。図2は、ウェットエッチング処理していない圧延ニッケル箔の表面状態を示すSPM像である。図3は、電解ニッケル箔の表面状態を示すSPM像である。

【0021】

図1と図2の比較から明らかなように、ウェットエッチング処理することにより、圧延ニッケル箔の表面に凹凸が形成され、粗面化されていることがわかる。また、図3から明らかなように、電解ニッケル箔の表面も、ウェットエッチング処理された圧延ニッケル箔の表面と同様に凹凸が形成されていることがわかる。

【0022】

SPMを用いて表面粗さRaを測定したところ、図1に示すウェットエッチング処理された圧延ニッケル箔の表面粗さRaは 200nm ($0.2\mu\text{m}$) であり、図2に示すウェットエッチング処理されていない圧延ニッケル箔の表面粗さRaは 30nm ($0.03\mu\text{m}$) であり、図3に示す電解ニッケル箔の表面粗さRaは 200nm ($0.2\mu\text{m}$) であることがわかった。

【 0 0 2 3 】

〔銅層の形成〕

各集電体の上に中間層としての銅層を形成した後、その上にシリコン薄膜を形成した。

【 0 0 2 4 】

銅層はスパッタリング法により形成した。薄膜形成条件は、投入電力 2 0 0 W、アルゴン (A r) ガス流量 6 0 s c c m、薄膜形成の際の圧力 0. 1 P a とした。ターゲットとしては直径 2 インチのものを、電力密度が 15 W/cm^2 となるようにした。チャンバー内の初期の圧力は $1 \times 10^{-4} \text{ P a}$ 以下となるように減圧し、2 0 n m / 分の速度で薄膜を形成した。銅層の厚みは約 0. 5 $\mu \text{ m}$ であった。

【 0 0 2 5 】

〔シリコン薄膜の形成〕

スパッタリング法により、銅層の上にシリコン薄膜を形成した。薄膜形成条件としては、投入電力 3 5 0 W、アルゴン (A r) ガス流量 1 0 0 s c c m、薄膜形成の際のチャンバー内圧力 0. 1 P a とするにした。ターゲットとしては、直径 4 インチのものを、電力密度が 4.3 W/cm^2 となるようにした。また、初期のチャンバー内圧力は、 $1 \times 10^{-4} \text{ P a}$ 以下となるように排気した。4 5 n m / 分の成膜速度で、厚み約 5 $\mu \text{ m}$ の非晶質シリコン薄膜を形成した。

【 0 0 2 6 】

シリコン薄膜形成後の状態を観察したところ、ウェットエッチング処理していない圧延ニッケル箔を用いたものは、シリコン薄膜が金属箔から剥離した状態であった。これに対し、ウェットエッチング処理した圧延ニッケル箔を用いたもの及び電解ニッケル箔を用いたものでは、シリコン薄膜が金属箔に対し良好に密着していた。そこで、ウェットエッチング処理した圧延ニッケル箔を用いた電極、及び電解ニッケル箔を用いた電極について、それぞれ以下のようにして充放電特性を評価した。

【 0 0 2 7 】

〔単極セルによる充放電特性の評価〕

上記各電極を作用極として用い、図4に示すようなピーカーセルを作製した。図4に示すように、ピーカーセルは、容器1内に入れられた電解液中に、対極3、作用極4、及び参照極5を浸漬することにより構成されている。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットル溶解させて作製した。対極3及び参照極5としてはリチウム金属を用いた。

【0028】

作製したピーカーセルを、それぞれ25℃にて1mAで0V（vs. Li/Li⁺）まで定電流充電を行い、その後2V（vs. Li/Li⁺）まで定電流放電を行い、これを1サイクルとして、10サイクルまで充放電を行って、以下の式に定義される容量残存率を求めた。結果を表1に示す。なお、ここでは、作用極の還元を充電とし、作用極の酸化を放電としている。

【0029】

$$\text{容量残存率 (\%)} = (\text{10サイクル目の放電容量} / \text{1サイクル目の放電容量}) \times 100$$

【0030】

【表1】

	容量残存率 (%)
ウェットエッチング処理圧延ニッケル箔	100
電解ニッケル箔	98

【0031】

表1に示す結果から明らかなように、本発明に従いウェットエッチング処理した圧延ニッケル箔を集電体として用いた電極は、電解ニッケル箔と同程度あるいはそれ以上に良好な充放電サイクル特性を示している。

【0032】

〔リチウム二次電池による充放電特性の評価〕

ウェットエッチング処理圧延ニッケル箔を用いた上記電極を負極として用い、リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 3 3 】

正極は以下のようにして作製した。LiCoO₂粉末 9 0 重量部、及び導電剤としての人造黒鉛粉末 5 重量部を、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンを 5 重量部含む 5 重量%のN-メチルピロリドン水溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により、正極集電体であるアルミニウム箔（厚み 1 8 μm）の上に塗布した後乾燥し、正極活物質を形成した。正極活物質を塗布しなかったアルミニウム箔の領域の上に正極タブを取り付け、正極を完成した。

【 0 0 3 4 】

負極については、シリコン薄膜が形成されていない領域の上に負極タブを取り付け負極を完成した。

以上のようにして得られた正極及び負極を用いて、図 5 に示すようなりチウム二次電池を作製した。

【 0 0 3 5 】

図 5 に示すように、正極 1 1 と負極 1 2 の間にセパレータ 1 3 を配置し、さらに正極 1 1 の上にセパレータ 1 3 を配置した状態で、これを巻き付け扁平状態にした後、外装体 1 0 内に挿入した。次に外装体 1 0 内に上記の単極セルと同様の電解液を注入し、注入後外装体 1 0 の開口部 1 0 a を封口して、リチウム二次電池を完成した。

【 0 0 3 6 】

比較として、天然黒鉛を活物質として用いた負極を作製した。具体的には、天然黒鉛粉末 9 5 重量部と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン 5 重量部を含む 5 重量%のN-メチルピロリドン水溶液を作製し、負極合剤スラリーとし、これをウェットエッチング処理していない圧延ニッケル箔の上に銅層を形成した集電体の上に塗布した後乾燥し、負極とした。この負極を用いた以外は、上記と同様にして図 5 に示すりチウム二次電池を作製した。

【 0 0 3 7 】

上記のようにして作製した各リチウム二次電池について、充放電サイクル試験を行った。充放電の条件は、充放電ともに 1 mA / cm² で、4. 2 V となるま

で充電した後、2.75Vとなるまで放電し、これを1サイクルの充放電として、10サイクルまで充放電を行った。10サイクル目の放電容量及び10サイクル目までの平均放電電圧、並びに二次電池の体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度を表2に示す。

【0038】

【表2】

	放電容量 (mAh)	平均放電電圧 (V)	体積エネルギー密度 (Wh/l)	重量エネルギー密度 (Wh/kg)
本発明(ウェットエッチング処理圧延ニッケル箔)	765	3.5	368	207
比較例(カーボン負極)	476	3.8	247	152

【0039】

表2に示すように、本発明に従い製造されるリチウム二次電池用電極は、従来のカーボンを活物質とした電極に比べ高い放電容量を有しており、また体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度が高いリチウム二次電池とすることができるものである。

【0040】

【発明の効果】

本発明によれば、放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ウェットエッチング処理した圧延ニッケル箔表面のSPM像を示す図。

【図2】

ウェットエッチング処理していない圧延ニッケル箔表面のSPM像を示す図。

【図3】

電解ニッケル箔表面のSPM像を示す図。

【図4】

本発明の実施例で作製した単極セルを示す模式図。

【図5】

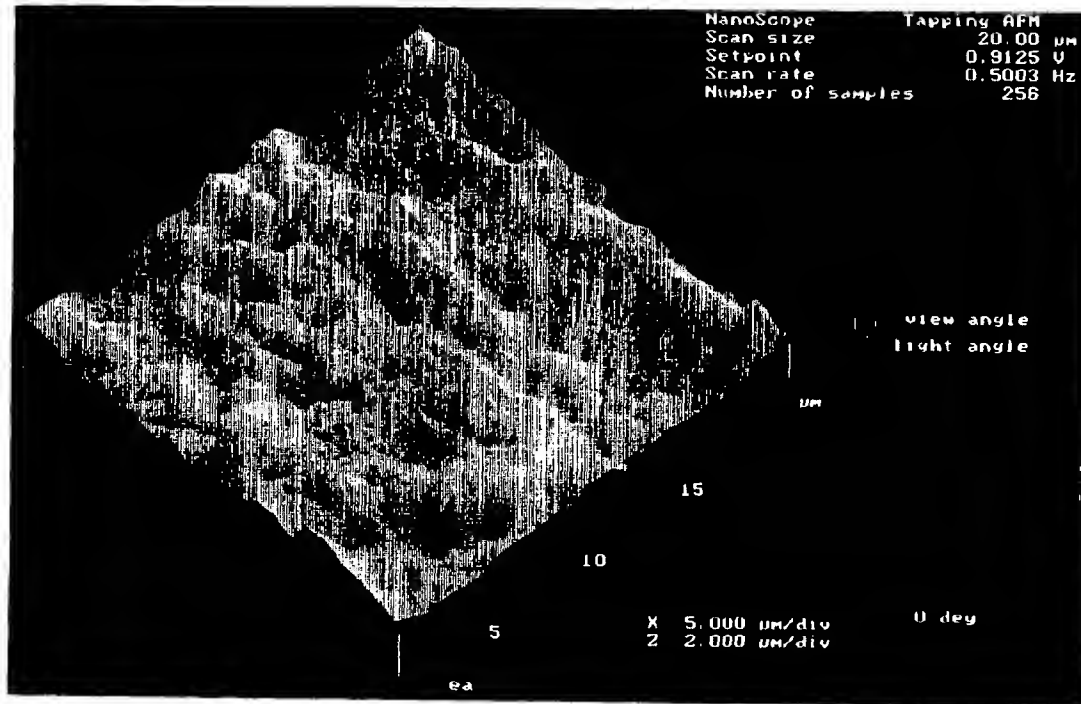
本発明の実施例で作製したリチウム二次電池を示す分解斜視図。

【符号の説明】

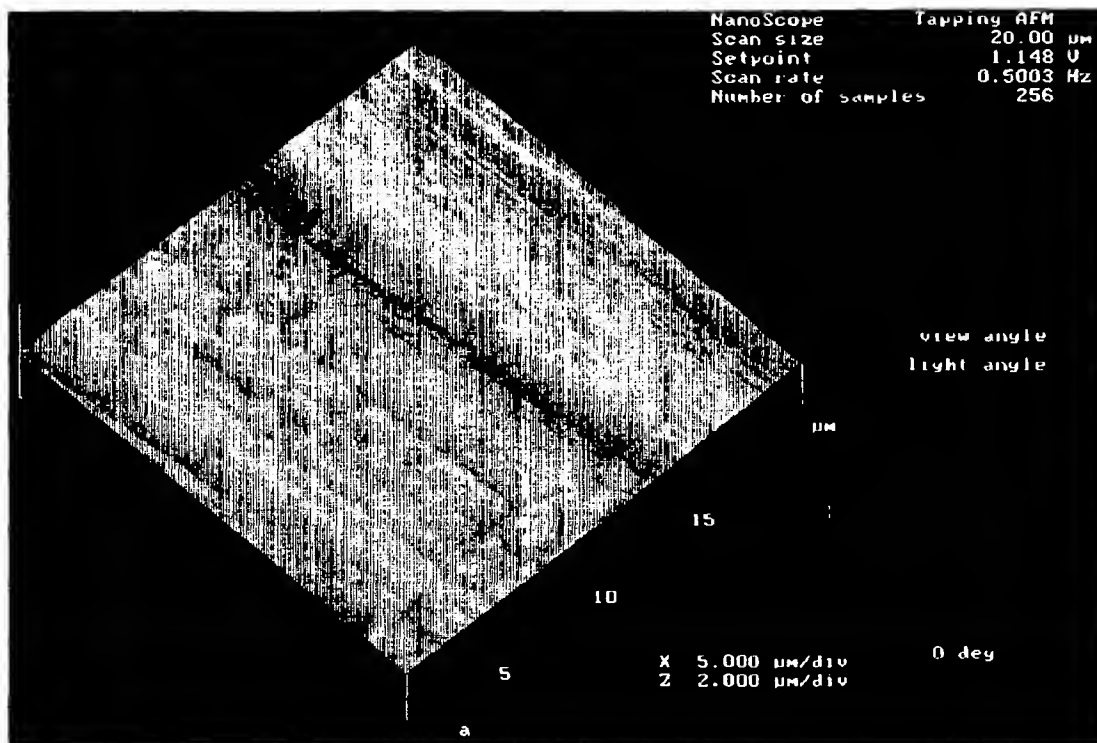
- 1 … 容器
- 2 … 電解液
- 3 … 対極
- 4 … 作用極
- 5 … 参照極
- 1 0 … 外装体
- 1 1 … 正極
- 1 2 … 負極
- 1 3 … セパレータ

【書類名】 図面

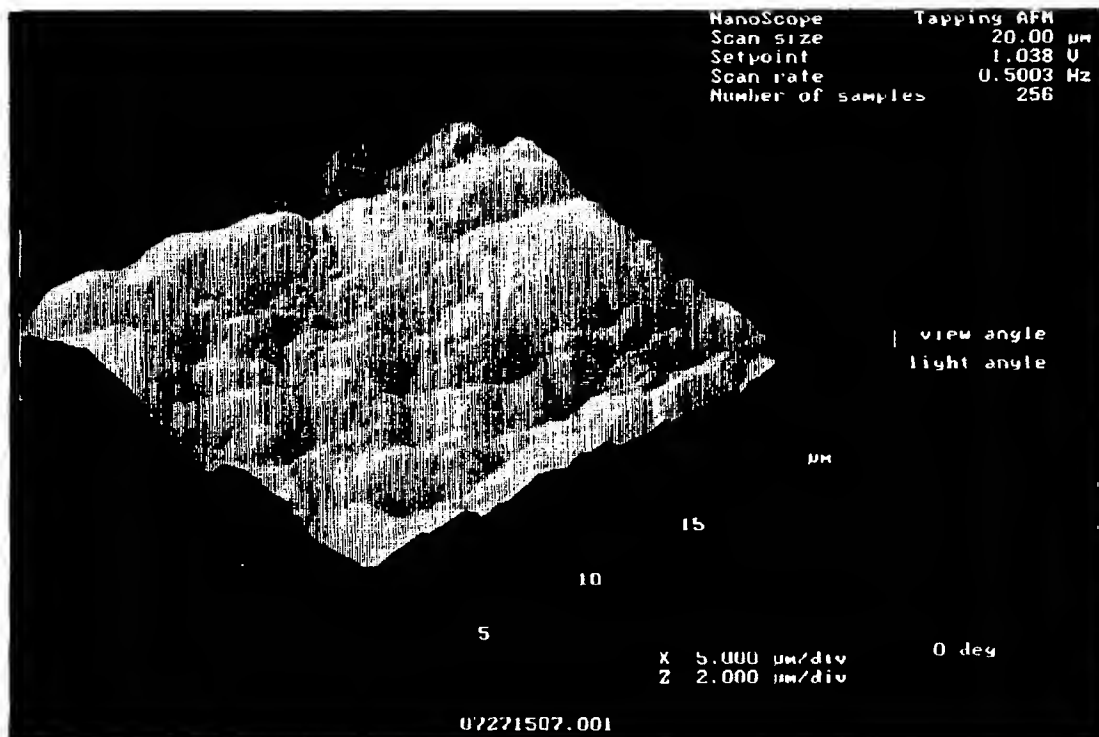
【図1】



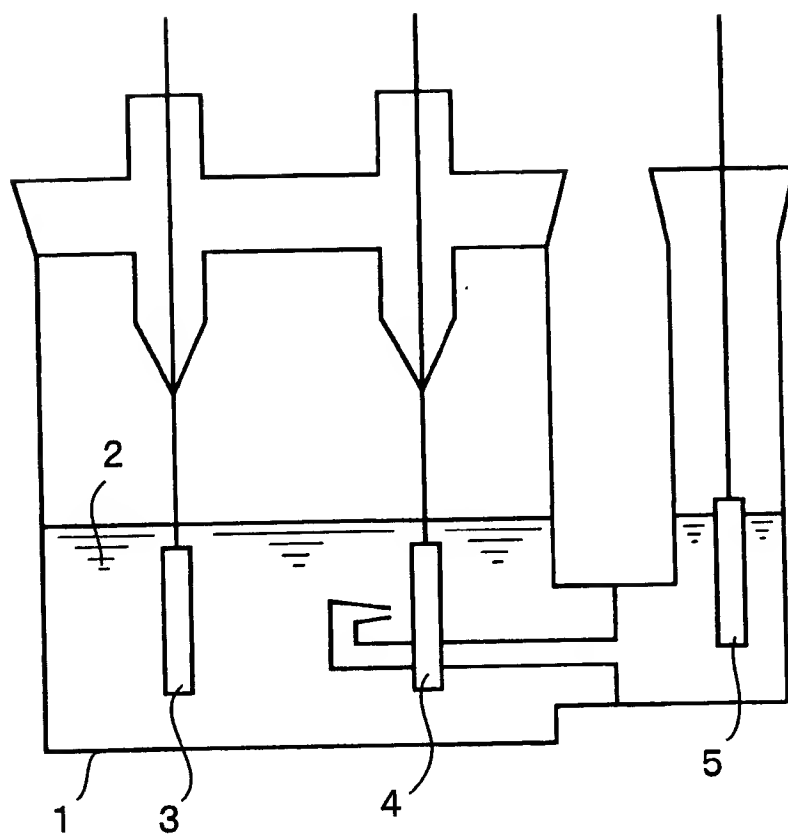
【図2】



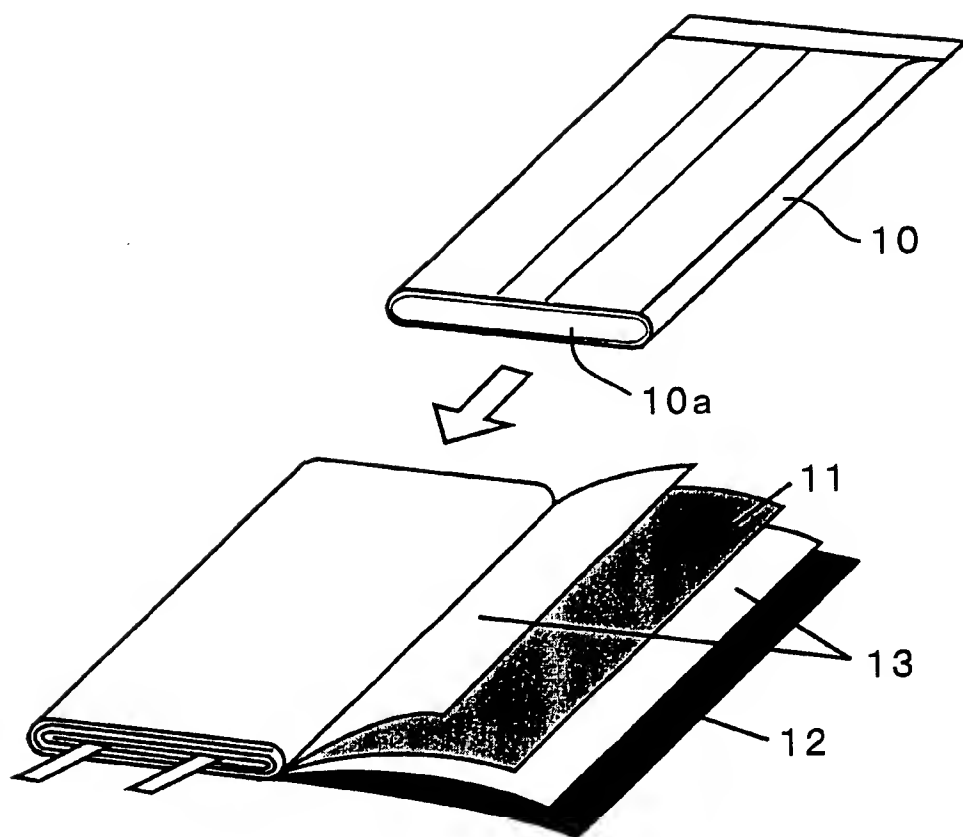
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を製造する。

【解決手段】 集電体として用いる金属箔の上に、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を堆積して形成するリチウム二次電池用電極の製造方法において、金属箔の表面をウェットエッチング処理して粗面化し、粗面化した表面上に活物質薄膜を堆積することを特徴としている。

【選択図】 図 1

特 2 0 0 0 - 3 6 6 8 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1. 変更年月日	1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
氏 名	三洋電機株式会社